

Docket No.: P8375.0002
(PATENT)

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:
Hidemitsu Aoki, et al.

Application No.: Not Yet Assigned

Confirmation No.: NYA

Filed: Concurrently Herewith

Art Unit: N/A

For: **METHOD OF MANUFACTURING
SEMICONDUCTOR DEVICE AND
APPARATUS FOR CLEANING
SUBSTRATE**

Examiner: Not Yet Assigned

CLAIM FOR PRIORITY AND SUBMISSION OF DOCUMENTS

MS Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

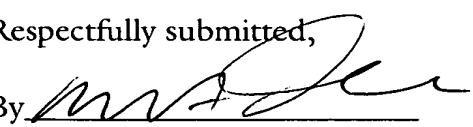
Applicant hereby claims priority under 35 U.S.C. 119 based on the following prior foreign application filed in the following foreign country on the date indicated:

Country	Application No.	Date
Japan	2002-303629	October 17, 2002

In support of this claim, a certified copy of the said original foreign application is filed herewith.

Dated: October 8, 2003

Respectfully submitted,

By 

Mark J. Thronson

Registration No.: 33,082

DICKSTEIN SHAPIRO MORIN &
OSHINSKY LLP

1177 Avenue of the Americas
41st Floor

New York, New York 10036-2714

(212) 835-1400

Attorney for Applicant

JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

DATE OF APPLICATION : October 17, 2002

APPLICATION NUMBER : Patent Application 2002-303629

APPLICANT(S) : NEC Electronics Corporation

September 2, 2003

Commissioner, Patent Office

Yasuo Imai

US

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月17日
Date of Application:

出願番号 特願2002-303629
Application Number:

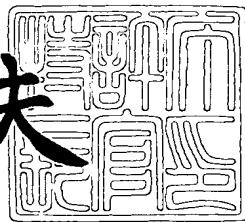
[ST. 10/C] : [JP2002-303629]

出願人 NECエレクトロニクス株式会社
Applicant(s):

2003年9月2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3071450

【書類名】 特許願

【整理番号】 74112768

【提出日】 平成14年10月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 青木 秀充

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 笠間 佳子

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番1号 日本電気株式会社内

【氏名】 鈴木 達也

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100110928

【弁理士】

【氏名又は名称】 速水 進治

【電話番号】 03-3461-3687

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 138392

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110433

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置の製造方法および基板洗浄装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板の表面を洗浄処理する工程を含む半導体装置の製造方法であって、

前記洗浄処理は；

枚葉式の処理であり、

純水を用いた洗浄処理を含まず、

有機溶媒を主成分とする薬液またはその蒸気を含む洗浄剤を用いる、

ことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項2】 半導体基板上に膜を形成する工程と、該膜の一部を除去した後、前記半導体基板の表面を洗浄処理する工程とを含み、

前記洗浄処理は；

枚葉式の処理であり、

純水を用いた洗浄処理を含まず、

有機溶媒を主成分とする薬液またはその蒸気を含む洗浄剤を用いる、

ことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項3】 半導体基板上に金属膜および絶縁膜をこの順で積層する工程と、該絶縁膜の一部を除去して前記金属膜の表面の少なくとも一部を露出させた後、半導体基板表面を洗浄処理する工程とを含み、

前記洗浄処理は；

枚葉式の処理であり、

純水を用いた洗浄処理を含まず、

有機溶媒を主成分とする薬液またはその蒸気を含む洗浄剤を用いる、

ことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至3いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、

洗浄処理する前記工程は、半導体基板を回転させながら、該半導体基板の表面に前記洗浄剤を噴射する工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項5】 請求項4に記載の半導体装置の製造方法において、洗浄剤を噴射する前記工程は、噴射箇所を基板中央から周辺部へ移動させながら前記洗浄剤を噴射することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至5いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、

前記洗浄工程は、薬液を用いたウェット処理後のリーン工程であって、

前記洗浄工程は、半導体基板を回転させながら、該半導体基板の表面に、純水よりも比抵抗の低い液体と前記洗浄剤とを同時に噴射する工程を含み、この工程において、前記洗浄剤の噴射箇所が前記液体の噴射箇所よりも基板中心部側に位置する状態を保ちながら、それぞれの噴射箇所を基板中心部から周辺部へ移動させることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項7】 請求項1乃至6いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記半導体基板はシリコンウェーハであることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項8】 請求項1乃至7いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記半導体基板表面は、半導体材料の露出部を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項9】 請求項1乃至8いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記半導体基板表面は、金属材料の露出部を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項10】 請求項1乃至9いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記有機溶媒は、イソプロピルアルコール、エチレンギリコール、シクロペンタノン、メチルエチルケトン、およびグリコールエーテルからなる群から選択される一種以上の溶媒を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項11】 請求項1乃至10いずれかに記載の半導体装置の製造方法において、前記洗浄処理の後、不活性ガス雰囲気中で半導体基板を回転させ基板表面を乾燥させる工程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項12】 半導体基板を保持するとともに回転させる基板載置台と、前記半導体基板の表面に純水よりも比抵抗の低い液体を供給する第一の供給口

と、

前記半導体基板の表面に洗浄剤の蒸気を供給する第二の供給口と、
前記半導体基板の表面に薬液を供給する第三の供給口と、
第二の供給口を、第一の供給口よりも基板中心部側に位置する状態を保ちながら、第一および第二の供給口を半導体基板の中心部側から周辺部側に向かって移動させる移動手段と、
を有することを特徴とする基板洗浄装置。

【請求項13】 請求項12に記載の基板洗浄装置において、前記第三の供給口は、前記基板載置台に対し所定の位置に固定して設けられていることを特徴とする基板洗浄装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体基板の洗浄技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

LSIプロセスにおけるスルーホールや配線溝等の形成は、リソグラフィ技術や洗浄技術を利用して行われる。代表的なプロセスにおいては、絶縁膜上にレジストパターンを形成した後、これをマスクとしてドライエッチングを行い、次いでレジストパターンをアッシングおよび剥離液により除去する。続いて、所定の溶媒を用いて rinsing (リンス) 处理を行う。この rinsing 处理は、剥離処理後の残渣を除去して基板表面を高い清浄度に維持するものであり、半導体素子の信頼性を左右する重要な工程である。

【0003】

従来、リンス工程に関する技術として、以下のものが知られている。

特許文献1には、バッジ式リンス技術が開示されている。以下、この技術について、図12を参照して説明する。図12に示すように、この基板処理・乾燥装置は、温純水(60°C程度)からなる処理液101を貯留する処理槽103を備えている。そして、シリコンウェーハ105が複数枚直立した状態で搭載された

キャリア107を保持して搬送する搬送手段が設けられている。各シリコンウェーハ105は、この搬送手段によって処理液101中に搬入、浸漬され、また引き出される。

【0004】

この基板処理・乾燥装置では、各シリコンウェーハ105を乗せたキャリア107が、前記搬送手段の作動によって矢印Z1で示すように下降し、シリコンウェーハ105が処理液101中に浸漬する。この浸漬状態で該処理液101によるシリコンウェーハ105のリヌスが行われる。リヌスが完了すると、上記搬送手段は、矢印Z2に示すようにキャリア107をゆっくりとした速度（例えば1mm/sec）で引き出す。このように低速で引き出すと、図13から明らかのように、シリコンウェーハ105の表面に付着している処理液がその表面張力によって処理槽103内の処理液101側に引き込まれる（引込み力を矢印p1で示す）ように剥離する。このようにして、シリコンウェーハ105の引出しと同時に乾燥も完了する。

【0005】

バッジ式の洗浄処理技術を開示する文献として、他に特許文献2が挙げられる。この公報には、超純水によるリヌスの後、IPAによる蒸気乾燥を行う技術が開示されている。

【0006】

以上はバッジ式のリヌス処理技術に関するものであるが、この一方、枚葉式によるリヌス処理技術についても様々な検討がなされている。特許文献3には、枚葉式によるリヌス処理が開示されている。この文献には、基板を純水リヌスした後、イソプロピルアルコール（以下、IPAと略記する）を基板面に吐出し、乾燥させる方法が記載されている。

【0007】

【特許文献1】

特開平11-214350号公報

【特許文献2】

特開平11-204491号公報

【特許文献3】**特開2000-58498号公報****【0008】****【発明が解決しようとする課題】**

上記公報に記載されているように、ウェット処理後のリシス工程は純水を用いて行われていた。特許文献2、3にみられるようにIPAなどの有機溶媒を併用する場合もあるが、それは、純水リシス後の乾燥工程で利用されるものであり、純水によるリシスを行う点では変わりはなかった。

【0009】

ところが本発明者らの検討によれば、純水リシスを行うと、純水の高い比抵抗に起因して半導体基板がチャージアップを起こし、基板表面に形成された金属膜や絶縁膜の損傷を引き起こす原因となり得ることが明らかになった。

【0010】

さらに、純水を用いたリシス処理では、基板表面の残留物の除去やリシス後の乾燥に長時間を要し、スループットが低下するという課題がある。

【0011】

一方、バッジ式、枚葉式の各方式に特有の課題について触れると、バッジ方式ではリシス剤を大量に必要とするため、コスト・環境負荷の点で問題がある。枚葉式の場合、純水リシスを行った場合、摩擦により基板表面のチャージアップが一層起こりやすくなり、歩留まり低下の原因となることがある。

【0012】

本発明は、こうした従来技術の有する課題を解決するものであり、その目的は、洗浄処理に際し、半導体基板やその表面に形成された金属膜や絶縁膜の損傷を抑制することにある。また本発明の別の目的は、洗浄処理に際し、基板表面の残留物の除去や洗浄後の乾燥を効率的に行い、スループットを向上させることにある。また本発明の別の目的は、洗浄処理に際し、コスト・環境負荷の低減を図るとともに歩留まりを向上させることにある。

【0013】**【課題を解決するための手段】**

本発明によれば、半導体基板の表面を洗浄処理する工程を含む半導体装置の製造方法であって、前記洗浄処理は、枚葉式の処理であり、純水を用いた洗浄処理を含まず、有機溶媒を主成分とする薬液またはその蒸気を含む洗浄剤を用いることを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

【0014】

また本発明によれば、半導体基板上に膜を形成する工程と、該膜の一部を除去した後、半導体基板表面を洗浄処理する工程とを含み、前記洗浄処理は、枚葉式の処理であり、純水を用いた洗浄処理を含まず、有機溶媒を主成分とする薬液またはその蒸気を含む洗浄剤を用いる、ことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。膜の種類は特に制限がなく、金属膜、絶縁膜、レジスト膜等とすることができる。

【0015】

さらに本発明によれば、半導体基板上に金属膜および絶縁膜を積層して形成する工程と、該絶縁膜の一部を除去して前記金属膜の表面の少なくとも一部を露出させた後、半導体基板表面を洗浄処理する工程とを含み、前記洗浄処理は、枚葉式の処理であり、純水を用いた洗浄処理を含まず、有機溶媒を主成分とする薬液またはその蒸気を含む洗浄剤を用いる、ことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。金属膜としては、配線やプラグ、パッド等を構成する金属膜を例示することができ、膜材料としては銅や銅銀合金等、銅含有金属を例示することができる。

【0016】

本発明によれば、枚葉式の洗浄処理の際、比抵抗の高い純水を用いず、有機溶媒を主成分とする薬液またはその蒸気を含む洗浄剤を用いる。このため、洗浄処理に際し、半導体基板やその表面に形成された金属膜や絶縁膜の損傷を抑制することができる。また、純水と半導体基板との摩擦等により引き起こされるチャージアップを抑制することができ、歩留まりの向上を図ることができる。また、洗浄剤の使用量を大幅に低減することができ、コスト・環境負荷の低減を図ることが可能となる。

【0017】

また本発明における洗浄処理は枚葉式の処理であるため、後述するように、半導体基板を回転させながら洗浄剤等を噴射する方式を採用することができる。このため、この面からも洗浄剤の使用量の低減および歩留まりの向上を図ることができる。

【0018】

なお、本発明における「洗浄処理」とは、薬液やその蒸気を用いて基板表面を清浄にする処理全般を含むものであり、基板表面の汚染物質や前工程で用いた薬液等を除去する処理、あるいは汚染物質等を変質させて後工程で除去しやすくするための処理等を含む。具体的には、レジストやマスク材料の剥離処理、アッシングや剥離処理後のリシス処理、エッチング残さを除去する除去処理等を含む。

【0019】

本発明の製造方法において、洗浄する上記工程は、半導体基板を回転させながら、該半導体基板の表面に前記洗浄剤を噴射する工程を含む構成とすることができる。こうすることにより、少量の洗浄剤で効率よく基板上の残留物を除去することができ洗浄効率が向上する上、乾燥に要する時間が短くなる。これにより、効率的な洗浄処理を行うことが可能となる。特に、有機溶媒を主成分とする蒸気を含む洗浄剤とした場合、上記構成を採用することにより、効率的な洗浄処理が可能となる。この製造方法において、上記洗浄工程は、洗浄剤の噴射箇所を基板中央から周辺部へ移動させながら、洗浄剤を半導体基板表面に噴射する工程を含む構成とすることができる。こうすることにより、基板上の残留物がより一層効率良く除去され、洗浄処理の効率をさらに向上することができる。

【0020】

本発明の半導体装置の製造方法において、前記洗浄工程は、薬液を用いたウエット処理後のリシス工程であって、前記洗浄工程は、半導体基板を回転させながら、該半導体基板の表面に、純水よりも比抵抗の低い液体と前記洗浄剤とを同時に噴射する工程を含み、この工程において、前記洗浄剤の噴射箇所が前記液体の噴射箇所よりも基板中心部側に位置する状態を保ちながら、それぞれの噴射箇所を基板中心部から周辺部へ移動させる構成とすることができます。この構成の製造方法は、いわゆるロタゴニー乾燥を応用したものであり、以下のように処理が進

行する。すなわち、ウェット処理後の半導体基板表面の残留物、たとえば残存薬液が、上記液体の表面張力によりウェーハ中心から外側に向かってその界面が後退していく。その一方、液体の噴射箇所よりも基板中心部側の位置に洗浄剤が噴射される。これにより、半導体基板の表面は、上記薬液によって清浄処理された直後に洗浄剤が吹き付けられることとなり、高い清浄度を実現する洗浄処理を効率よく行うことができる。なお、純水よりも比抵抗の低い液体としては、有機溶媒、電解質を含む水等を挙げることができる。有機溶媒としては、アルコール類、エーテル類、ケトン類等を用いることができ、本発明における洗浄液の主成分と共にするものを用いても良い。電解質を含む水としては、炭酸水、弱アンモニア水、弱アンモニア水素溶解水、電解カソード水等を例示することができる。

【0021】

本発明における半導体基板は、Si、Ge等の元素半導体、GaAs、InP、CdS、SiC等の化合物半導体、InGaAs、HgCdTe等の混晶半導体により構成することができる。このうち、半導体基板をシリコンウェーハとした場合、本発明の効果がより顕著に発揮される。

【0022】

半導体基板表面に、半導体材料が露出している場合、本発明の効果がより顕著に発揮される。半導体材料が露出している表面の洗浄処理に純水を用いると、半導体材料等が損傷したり、ウォーターマークが発生する等して、歩留まりが低下する場合がある。本発明によれば、こうした課題を有効に解決することができる。また、半導体基板表面に金属膜が露出している場合も、本発明の効果がより顕著に発揮される。金属膜が露出している表面の洗浄処理に純水を用いると、金属の溶出や損傷が起こり、歩留まりが低下する場合があるところ、本発明によれば、こうした課題を有効に解決することができる。

【0023】

本発明の製造方法において、洗浄処理の後、不活性ガス雰囲気中で半導体基板をさらに回転させ、基板表面を乾燥させる工程を含む構成とすることができる。この構成によれば、基板表面の残存液体等を遠心力により振り切ることができ、短時間で乾燥工程を実行することができる。

【0024】

さらに本発明によれば、半導体基板を保持するとともに回転させる基板載置台と、前記半導体基板の表面に純水よりも比抵抗の低い液体を供給する第一の供給口と、前記半導体基板の表面に洗浄剤の蒸気を供給する第二の供給口と、前記半導体基板の表面に薬液を供給する第三の供給口と、第二の供給口を、第一の供給口よりも基板中心部側に位置する状態を保ちながら、第一および第二の供給口を半導体基板の中心部側から周辺部側に向かって移動させる移動手段と、を有することを特徴とする基板洗浄装置、が提供される。

【0025】

この装置は、第一、第二および第三の供給口を有し、それぞれ異なる薬液や蒸気が供給される。また、第一および第二の供給口を半導体基板の中心部側から周辺部側に向かって移動させる移動手段を備えている。このため、上述したロタゴニー乾燥を利用する洗浄処理を好適に実行することができる上、薬液による処理、たとえばレジスト剥離処理やエッチング処理と、その後のリシス処理とを一台の装置で実行することが可能となる。また、洗浄剤として液体と蒸気を併用する等、様々なシーケンスを実行することができる。この装置の使用方法として、第一、第二および第三の供給口を用いる形態、第一および第二の供給口を用いる形態、第一および第三の供給口を用いる形態、等が挙げられる。

【0026】

第三の供給口は、基板載置台に対し所定の位置に固定して設けてもよい。すなわち、第一および第二の供給口は移動可能に設け、第三の供給口は固定して設けることができる。この場合、第三の供給口の噴射箇所はウェーハ中心部とすることが好ましい。

【0027】

上記装置において、さらに、他の薬液を供給する第四の供給口を設けた構成としてもよい。第四の供給口は、たとえば第三の供給口の横に併設することができる。第四の供給口は固定して設け、噴射箇所はウェーハ中心部とすることが好ま

しい。後述する実施例のN.O. 6のシーケンスはこのような装置によって実現できる。

【0028】

【発明の実施の形態】

半導体基板上に金属配線を形成する場合、スパッタリング、プラズマCVD、ドライエッチング、プラズマアッシング等、プラズマを使用する工程が頻用される。こうした工程において、半導体基板上の配線層及び層間膜等は、プラズマに曝されることによりチャージアップを起こすことがある。このチャージアップの程度が顕著になると、配線層と純水とが接触した時点で電荷が一気に放出され、配線層を形成する金属がイオン化して溶出したり、乾燥後に酸化を受けやすい状態に変質したりする。

【0029】

こうした現象は、以下の場合に顕著に発生する。すなわち、配線層が大面積の配線領域とこの大面積の配線領域から引き出された比較的小面積の引出配線領域とを含む場合において、前記大面積の配線領域の面積が大きいほど、引出配線領域に形成されているビアから配線層を構成する金属が溶出する現象が顕著に認められる。また、前記配線層が半導体基板に接続されずにフローティング状態である場合には、特にこの現象が生じやすい。ビア内の配線層が溶出乃至酸化されると、この配線層と前記ビア内に埋め込まれる導電剤との間の接続状態が劣化し、半導体装置の信頼性が低下する。

【0030】

こうした知見は本発明らの検討によりはじめて得られたものであり、本発明の製造方法は、上記した事情等を考慮して純水による洗浄を行わないこととしている。

【0031】

本発明における洗浄剤は、有機溶媒を主成分とする薬液またはその蒸気を含む。「主成分」とは、洗浄剤中の重量含有率が最も大きい成分をいう。洗浄剤は薬液単独、蒸気単独およびこれらの混合体のいずれとしてもよい。有機溶媒は、極性基を有する溶媒とすることが好ましい。ここで、極性基とは、水酸基、エーテ

ル結合基、カルボニル基、カルボキシル基等をいう。極性基を有する溶媒としては、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、エチレングリコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類；
グリコールエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類；
シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、メチルエチルケトン等のケトン類；
を用いることができる。

【0032】

このうち、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、シクロペンタノン、メチルエチルケトン、およびグリコールエーテルからなる群から選択される一種以上を含む溶媒とすることが好ましく、特にイソプロピルアルコールが好ましい。このような溶媒を用いることにより、半導体基板表面の残留物を効率的に除去することができる。なお、洗浄剤は有機溶媒のほかに水や各種添加剤を含んでも良い。

【0033】

本発明における洗浄処理は、たとえば以下の工程に好適に適用することができる。

- (i) レジストをアッシング処理し、剥離液により洗浄処理した後の洗浄処理
- (ii) 半導体基板上の膜を除去した後、表面に付着した汚染物質等を除去する洗浄処理

以下、図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

【0034】

第一の実施の形態

本実施形態では、スルーホールエッティング後、レジスト剥離処理後のリノス工程に本発明を適用した例を示す。

【0035】

まず図1 (a) のように、トランジスタ等の素子を形成したシリコンウェーハ(不図示) 上にシリコン酸化膜1、シリコン窒化膜2、およびシリコン酸化膜3

を成膜した後、化学的機械的研磨（Chemical Mechanical Polishing: CMP）を利用した公知のダマシンプロセスを用いてバリアメタル膜4および銅膜5からなる銅配線を形成し、さらにその上に、膜厚50～100nm程度のシリコン塗化膜6および膜厚250～500nm程度の低誘電率膜7を形成し、さらに250～500nm程度のシリコン酸化膜8を形成する。銅膜5の膜厚は任意に選択されるが、たとえば350nm以下とすることが好ましい。

【0036】

低誘電率膜7としては、MSQ（メチルシリセスキオキサン）膜、HSQ（ハイドロシリセスキオキサン）膜、SiOC膜（SiOCH膜ともいう）、各種有機材料からなる膜、あるいは梯子型水素化シロキサン等のラダーオキサイドを含む膜等を用いることができ、これらをポーラス化した膜を用いることもできる。ここで梯子型水素化シロキサンとは梯子型の分子構造を有するポリマーのことであり、配線遅延防止の観点から誘電率2.9以下のものが好ましく、また膜密度が低いものが好ましく用いられる。たとえば、膜密度が1.50g/cm³以上1.58g/cm³以下であることが好ましい。こうした膜材料の具体例としてL-Ox（商標）等を例示することができる。

【0037】

図1 (a) の配線構造において、シリコン塗化膜6にかえてシリコン酸塗化膜等を用いてもよい。またシリコン酸化膜1、シリコン酸化膜3に代えて、それぞれ上記したような低誘電率膜を用いてもよい。シリコン酸化膜3に代えて低誘電率膜とする場合は、その上部に、SiO₂やSiCN、SiN等により構成された保護膜を設けることが好ましい。この場合、保護膜は銅膜5の上面は同一平面上に位置するようにする。

【0038】

次いでシリコン酸化膜8の上に、所定の形状にパターニングされたレジスト膜9を設ける（図1 (b)）。

【0039】

次にレジスト膜9をマスクとしてシリコン塗化膜6が露出するまでシリコン酸化膜8、低誘電率膜7をドライエッチングし、ビアホール10を形成する（図1

(c)）。このとき、ビアホール10の内壁にエッティング残渣11が付着する。ビアホールの開口径はたとえば0.2 μm 程度とする。エッティングガスとしては、シリコン塗化膜よりもシリコン酸化膜をより速くエッティングできるガスを用いることが好ましい。

【0040】

エッティング終了後、酸素プラズマアッシング、N₂—H₂ガスプラズマ、He—H₂ガスプラズマによりレジスト膜9の一部を除去した後、剥離液を用いて剥離処理を行う。この剥離処理により、アッシングで除去しきれなかったレジスト膜やエッティング残渣11が除去される（図2（a））。

【0041】

その後、エッティングガスを変え、シリコン塗化膜6のエッティングを行う。このとき、ビアホール10の内壁にエッティング残渣12が付着する（図2（b））。このエッティング残渣12を剥離除去するため、上記した剥離剤組成物を用いて再度剥離処理を行い、次いでリンス処理を行う（図2（c））。

【0042】

この剥離処理では、アミン系の剥離剤、カルボン酸系の剥離剤、フッ化水素酸系の剥離剤のいずれを用いてもよい。アミン系剥離剤の例としては、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-メチルアミノエタノール、2-アミノ-2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール、2-(ジエチルアミノ)エタノール、2-ジ(メチルアミン)エタノール、コリン、モルホリン、ジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラミンからなる群から選択される一以上の化合物を含むものが挙げられる。

【0043】

カルボン酸系の剥離剤としては、シュウ酸やマロン酸を含む水溶液等が挙げられる。

【0044】

フッ化水素酸系の剥離剤としては、DHF（希釀フッ酸）、BHF（バッファードフッ酸）のほか、フッ化アンモニウム等のフッ化水素酸塩等を含むものが例示される。

【0045】

剥離処理後のリシス処理は、以下のようにして行う。

【0046】

図3は、剥離処理後のリシス処理を行う装置構成を示す図である。図3（a）はウェーハに供給される薬液等の供給系を示し、図3（b）はノズルの駆動系を示す。図4は、この装置のウェーハ近辺の拡大図である。

【0047】

図3および図4におけるシリコンウェーハ37は、図2（c）に示すように剥離液処理が終了した状態のものである。このシリコンウェーハ37の表面には剥離液の液滴38が残存している。本実施形態では、この液滴38を、ロタゴニー乾燥を利用したリシス処理により除去する。この装置には、第一の供給ノズル33および第二の供給ノズル36が設けられ、さらに第三の供給ノズル32が設けられている。第二の供給ノズル36は、第一の供給ノズル33よりも基板中心部側に位置している。

【0048】

シリコンウェーハ37は、図3（b）に示すウェーハ載置台41上で略水平に保持された状態で高速に回転する。回転数は処理の目的に応じて選択される。以下、回転数の例を挙げる。

洗浄（剥離）液処理時 200～1000rpm

液体IPAリシス時 200～1000rpm

IPA蒸気リシス時 500～1000rpm

N₂乾燥時 1500～2000rpm

【0049】

第一の供給ノズル33からは、液滴38と同じ種類の剥離液が供給される。図3（b）に示すノズル駆動部により、第一の供給ノズル33は、ウェーハ中心から外側に向かってスキャンされる。この動きと共に剥離液がノズル先端からウェ

一ハ表面に向かって噴射され、噴射箇所がウェーハ中心から外側に向かって移動する。これにより、液滴38がノズルから供給される剥離液の表面張力によりウェーハ中心から外側に向かってその界面が後退していく。一方、第一の供給ノズル33と共に第二の供給ノズル36も同じ速度でスキャンされる。第二の供給ノズル36からは、IPA34から供給されるIPA蒸気と窒素ガスが混合したものがノズル口より噴射される。第二の供給ノズル36は、第一の供給ノズル33よりもウェーハ中心側に位置するため、第一の供給ノズル33からの剥離液の噴射の直後にIPA蒸気がウェーハ表面に噴射されることとなる。このため、ウェーハ表面の残留剥離液が効率的にIPAに置換される。第一の供給ノズル33および第二の供給ノズル36がウェーハ周辺部までスキャンし終わると、これらのノズルは再度ウェーハ中心部に戻って同様のスキャンを繰り返す。以上のようにノズルをスキャンしながら剥離液およびIPA蒸気をウェーハ表面に噴射するステップを、2～3回繰り返し、 rinsing 处理を完了する。

【0050】

その後、ビアホール内部に、TiおよびTiNがこの順で積層したバリアメタル膜13および銅膜14を成膜し、次いでCMPによる平坦化を行うことにより、層間接続プラグが形成される（図2（d））。

【0051】

本実施形態の方法では、rinsing 处理を枚葉式の処理としており、rinsing 剤としてIPA蒸気を用いている。このため、IPAの使用量を大幅に削減することができる上、rinsing 効率および乾燥効率が高く、短時間でウェーハ表面の残留成分が除去される。図5は、従来のバッジ方式でIPAにウェーハを浸漬する方法でrinsingを行った場合と、本実施形態の方法でrinsingを行った場合のIPA使用量の比較を示す図である。本実施形態の方法によれば、従来法（濃厚IPA rinsing）に比べIPA使用量を大幅に削減できることがわかる。

【0052】

また、本実施形態の方法では、比抵抗の高い純水を用いず、剥離液によるrinsingおよびこれに引き続くIPA蒸気による乾燥がなされている。剥離液は電解質を多く含むため純水よりも比抵抗が低い。このため、純水とウェーハとの摩擦に

より引き起こされるチャージアップの問題や銅の溶出、デンドライトの発生といった問題が解消される上、ウォーターマークの発生も抑制される。図6は、枚葉式による純水リシスと枚葉式によるIPAリシスの歩留まりの比較を示す図である。IPA蒸気リシスは純水リシスに比べ一時間あたりの処理枚数（枚/H）が2倍程度に向上することがわかる。これは、IPA蒸気リシスの方がリシス剤による残留物の置換効率が高いこと、およびリシス剤の乾燥が早いことによる。

【0053】

以上のように、本実施形態の方法によれば、高い信頼性の半導体装置を歩留まり良く得ることができる。

【0054】

上記実施の形態では、IPA蒸気によりリシス処理を行ったが、液体IPAを併用する方式とすることもできる。この場合、はじめに第三の供給ノズル32からシリコンウェーハ37表面に向けて液体IPAを供給し、液体IPAによるリシスを行う。次いで、上記したようにノズルスキャンによるリシスを行う。このような方式とすることにより、一層確実に残留物を除去することができる。図3に示す装置は、第三の供給ノズル32、第一の供給ノズル33および第二の供給ノズル36を備えているため、上記したような様々なリシス処理を一台で行うことが可能となる。

【0055】

第二の実施の形態

本実施形態では、素子形成領域におけるトランジスタ形成プロセスを例に挙げ、ゲート電極加工後のリシス処理に本発明を適用した例を示す。以下、図7および図8を参照して本実施形態のプロセスを説明する。

【0056】

はじめに図7 (a) に示すように、シリコン基板50上に熱酸化法によりシリコン酸化膜52を形成し、その上にCVD法またはスパッタ法により高誘電率絶縁膜54を形成し、次いでその上にCVD法により多結晶シリコン層56を形成する。

【0057】

つづいて、図7 (b) に示すように、多結晶シリコン層56上にレジスト膜を成膜し、ArFエキシマレーザによるリソグラフィ技術を用いてレジスト層58を形成する。その後、図7 (c) および図7 (d) に示すように、レジスト層58をマスクとして、多結晶シリコン層56および高誘電率絶縁膜54をドライエッチングにより段階的に選択的に除去する。高誘電率絶縁膜54の途中までエッチングを行った後、SPM（硫酸、過酸化水素を含む水溶液）によりレジスト層58を除去する（図8 (a)）。

【0058】

つづいて、高誘電率絶縁膜54の残りとシリコン酸化膜52をウェットエッチングにより選択的に除去し、ゲート電極形状に加工する（図8 (b) および図8 (c)）。本実施形態ではエッチング液としてDHFを用いるがBHFを用いてもよい。また、IPA等のアルコール類にフッ化化合物を添加した溶液や熱リン酸、硫酸水溶液等を用いれば、基板上の他の領域、たとえばSTI素子分離膜等への損傷を抑制することができる。

【0059】

この状態で、第一の実施の形態で述べたのと同様のノズルスキャン方式によりリノンス処理を行う。本実施形態では、図3、図4における第一の供給ノズル33からDHFが噴射される。第二の供給ノズル36からは、IPA34から供給されるIPA蒸気と窒素ガスが混合したものがノズル口より噴射される。これにより、DHFがIPA蒸気により置換される。

【0060】

リノンス処理後、サイドウォール64を形成し、次いでイオン注入により不純物領域62を形成し、トランジスタを完成する（図8 (d)）。その後、シリコン基板50全面に金属層を形成し、多結晶シリコン層56および不純物領域62と接する部分をシリサイド化させた後、その他の部分の金属層を除去してゲート電極、ソース、ドレイン領域に金属シリサイド層を形成する（不図示）。

【0061】

本実施形態のプロセスにおいて、図8 (c) の状態で従来の純水リノンスを行うと、シリコン基板50表面にウォーターマークが発生することがあり、不純物領

域62の不純物プロファイルを設計通りに得ることが困難となる場合があった。ウォーターマーク発生箇所とそれ以外の箇所とでは酸化膜の成長速度が異なるため、イオン注入条件が場所によって不均一となるからである。この点、本実施形態の方法はリシス工程で純水を用い、DHFおよびIPA蒸気を利用したロタゴニー乾燥によりリシス処理を行っているため、こうしたウォーターマークの発生を防止することができる。これにより、イオン注入による不純物領域62の形成を設計通りに行うことができる。

【0062】

また本実施形態では、図7(d)～図8(a)に示すように高誘電率絶縁膜54の一部を残した状態でレジスト層58を除去している。このため、レジスト除去のためのアッシングによってシリコン基板がプラズマダメージを受けることを抑制することができる。

以上のように、本実施形態によれば、高い信頼性のトランジスタを安定的に製造することができる。

【0063】

第三の実施の形態

本実施形態では、I/O領域におけるトランジスタ形成プロセスを例に挙げ、ゲート電極加工後のリシス処理に本発明を適用した例を示す。以下、図9および図10を参照して本実施形態のプロセスを説明する。

【0064】

はじめに図9(a)に示すように、シリコン基板50上に熱酸化法によりシリコン酸化膜52を形成し、その上にCVD法またはスパッタ法により高誘電率絶縁膜54を形成し、次いでその上にCVD法により多結晶シリコン層56を形成する。

【0065】

つづいて、図9(b)に示すように、多結晶シリコン層56上にレジスト膜を成膜し、i線によるリソグラフィ技術を用いてレジスト層65を形成する。その後、レジスト層65をマスクとして、多結晶シリコン層56、高誘電率絶縁膜54およびシリコン酸化膜52をドライエッティングにより選択的に除去し、ゲート

電極形状に加工する（図10（a））。

【0066】

次に、レジスト層65をIPAにより溶解除去するレジスト剥離処理およびIPA蒸気を用いたリンス処理を連続的に行う（図10（b））。ここでは、第一の実施の形態において図3および図4に示した装置を用いる。図3を参照すると、はじめに第三の供給ノズル32からシリコンウェーハ37表面に向けて液体IPAを供給し、レジスト剥離処理を行う。次いで、第二の供給ノズル36をスキャンしながらシリコンウェーハ37表面にIPA蒸気を噴射する。その後、窒素雰囲気中でシリコンウェーハ37を高速回転させ、振り切り乾燥を行う。このとき、ウェーハの回転数は、たとえば1000～2000rpmとする。

【0067】

リンス処理後、サイドウォール64を形成した後、イオン注入により不純物領域62を形成し、トランジスタを完成する（図10（c））。その後、シリコン基板50全面に金属層を形成し、多結晶シリコン層56および不純物領域62と接する部分をシリサイド化させた後、その他の部分の金属層を除去してゲート電極、ソース、ドレイン領域に金属シリサイド層を形成してトランジスタを完成する（不図示）。

【0068】

本実施形態の方法はリンス工程で純水を用いず、IPA蒸気を利用したリンス処理を行うため、こうしたウォーターマークの発生を防止することができる。これにより、イオン注入による不純物領域62の形成を設計通りに行うことができる。

【0069】

【実施例】

本実施例では、シングルダマシン法により、銅からなる下層配線および上層配線をビアプラグで接続した2層配線構造を形成し、歩留まりを評価した。この配線構造を形成する過程において、スルーホール形成後、レジストを剥離した後のリンス処理の方法を変更し、歩留まりに及ぼすリンス処理の影響を評価した。

【0070】

評価試料は以下のようにして作成した。まず第一の実施の形態で述べたのと同様の手順により、下層配線およびビアプラグを形成する。はじめにシリコンウェーハ上に銅配線を形成した後、その上に膜厚90nmのシリコン窒化膜、膜厚450nmの低誘電率膜および膜厚450nmのシリコン酸化膜を成膜した。次にポジ型レジスト膜をスピナー塗布しレジスト膜を形成した。レジスト膜材料としては、KrF用ポジ型レジスト材料を用いた。このレジスト膜を、マスクパターンを介して露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて現像処理しレジストパターンを得た。なお、レジスト材料としてはArFレジストを用いることもできる。

【0071】

このレジスト膜をマスクとしてシリコン窒化膜が露出するまでシリコン酸化膜及び低誘電率膜をドライエッチングし、開口径0.14μmのビアホールを形成した。エッチングガスとしては、フルオロカーボン系のガスを用いた。エッチング終了後、低温酵素プラズマアッシングによりレジスト膜の一部を除去した後、アミン系剥離剤組成物を用いて剥離処理を行った。剥離処理後、図11に示す各シーケンスによりリノス工程および乾燥工程を実施した。図中の数字は実行した工程の順番を示す。たとえばNO.1は、剥離液による処理の後、純水リノス、N₂ガス乾燥をこの順で行ったことを意味する。なお、N₂ガス乾燥は、ウェーハを1500rpmで1分間高速回転させる処理である。また、図11中、「DIW」は、脱イオン水(deionized water)を意味する。

その後、ビアホールを銅で埋め込み、さらにこれと接続する上部銅配線を形成した。

【0072】

以上のようにして得られた2層配線構造は、ビアチェーンとよばれるものであり、図14に示す構造を有している。この配線構造は、50万本のビアと、その上部および下部に設けられた配線とからなる。配線およびビアはいずれも銅からなる。ビアチェーンの端部2点に所定の電圧を印加することにより、これらの配線およびビアからなる配線の電気抵抗が測定される。これをチェーン抵抗とよぶ。チェーン抵抗は、ビアの接続状態の良否を判別するのに有効な手法である。本

実施例では、シリコンウェハ上に設けられた各チップに上記ビアチェーンを形成し、各ビアチェーンの抵抗値を測定した。測定値が基準値以下の場合は合格、基準値を超える場合は不合格とする。全チップ数のうち合格したチップの占める割合をビア歩留りとした。

【0073】

図11の各シーケンスの内容について説明する。

(i) NO. 1とNO. 2 (図11 (a))

NO. 1の純水リ nsに代え、NO. 2では液体IPAリ nsを行っている。その後、N₂ガス乾燥を行った。

(ii) NO. 3とNO. 4 (図11 (b))

これらの試料では、いずれもノズルスキャン方式により所定の薬液や蒸気を供給し、ロタゴニー乾燥を利用したリ ns処理を行った。NO. 3では、ウェーハに純水を噴射し、その表面張力により剥離液の残液をウェーハ外部に押しやりながら、これにつづいてIPA蒸気を噴射する方式を採用した。一方、NO. 4では、ウェーハにIPAを噴射し、その表面張力により剥離液の残液をウェーハ外部に押しやりながら、これにつづいてIPA蒸気を噴射する方式を採用した。

(iii) NO. 5～NO. 9 (図11 (c))

これらの試料では、すでに述べた試料のプロセスにくわえて、ノズルスキャン方式によりIPA蒸気を噴射する工程を行っている。

【0074】

NO. 9では、ウェーハに電解質含有水を噴射し、その表面張力により剥離液の残液をウェーハ外部に押しやりながら、これにつづいてIPA蒸気を噴射する方式を採用した。電解質含有水としては弱アンモニア水素溶解水 (pH約8.5) を用いた。

【0075】

図11において、NO. 1、3、5は、歩留まりが60～70%であった。一方、NO. 6の歩留まりは100%、NO. 2、4、7、8、9は、いずれも歩留まり95%以上であった。

【0076】

なお、本実施例においてはシングルダマシン法の例を挙げて説明したが、本発明は、デュアルダマシン法によるプロセス等、様々なプロセスに適用できることはいうまでもない。

【0077】

【発明の効果】

本発明によれば、洗浄処理に際し、半導体基板やその表面に形成された金属膜や絶縁膜の損傷を抑制することができる。また本発明によれば、洗浄処理に際し、基板表面の残留物の除去や洗浄後の乾燥を効率的に行い、スループットを向上させることができる。また、洗浄処理に際し、コスト・環境負荷の低減を図るとともに歩留まりを向上させることも可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施の形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図2】

実施の形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図3】

実施の形態で用いた洗浄装置の概略構成図である。

【図4】

図3に示した洗浄装置の動作を説明するための図である。

【図5】

実施の形態に係る洗浄方法のIPA使用量低減効果を示す図である。

【図6】

実施の形態に係る洗浄方法の歩留まり向上効果を示す図である。

【図7】

実施の形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図8】

実施の形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図9】

実施の形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図10】

実施の形態に係る半導体装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図11】

実施例で示した半導体装置の製造方法の手順を説明する図である。

【図12】

従来のリシス処理方法を説明するための図である。

【図13】

従来のリシス処理方法を説明するための図である。

【図14】

実施例において評価したチェーン抵抗の測定モデルを示す図である。

【符号の説明】

- 1 シリコン酸化膜
- 2 シリコン臍化膜
- 3 シリコン酸化膜
- 4 バリアメタル膜
- 5 銅膜
- 6 シリコン窒化膜
- 7 低誘電率膜
- 8 シリコン酸化膜
- 9 レジスト膜
- 10 ビアホール
- 11 エッチング残渣
- 12 エッチング残渣
- 13 バリアメタル膜
- 14 銅膜
- 32 第一の供給ノズル
- 33 第二の供給ノズル
- 34 IPA
- 36 第三の供給ノズル

37 シリコンウェーハ

38 液滴

41 ウェーハ載置台

50 シリコン基板

52 シリコン酸化膜

54 高誘電率絶縁膜

56 多結晶シリコン層

58 レジスト層

62 不純物領域

64 サイドウォール

65 レジスト層

101 処理液

103 処理槽

105 シリコンウェーハ

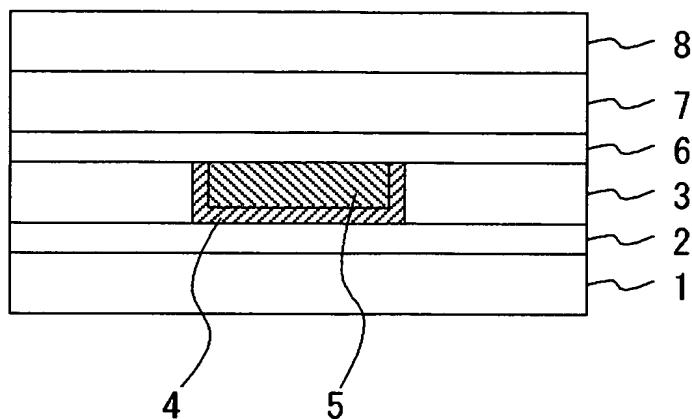
107 キャリア

【書類名】

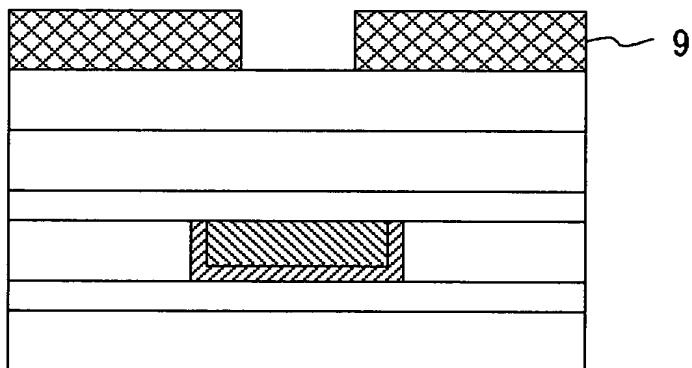
図面

【図1】

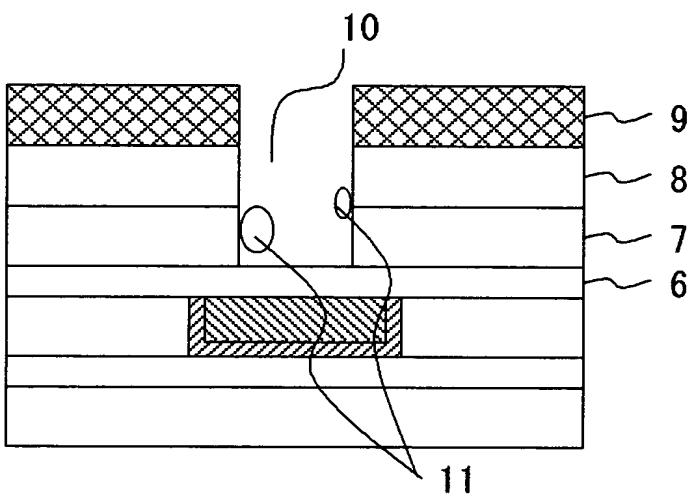
(a)



(b)

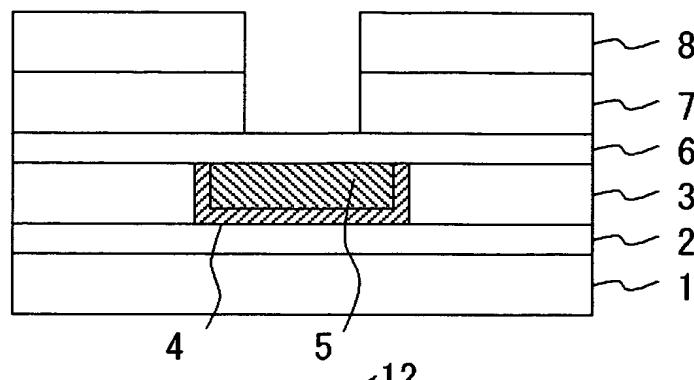


(c)

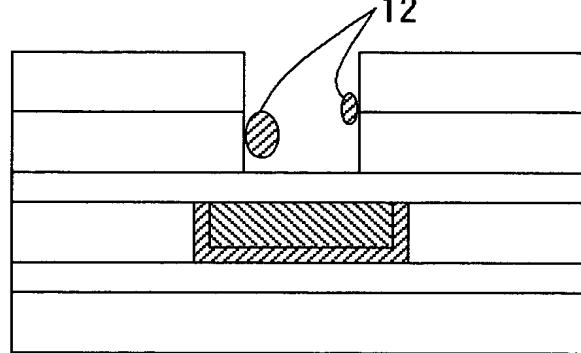


【図 2】

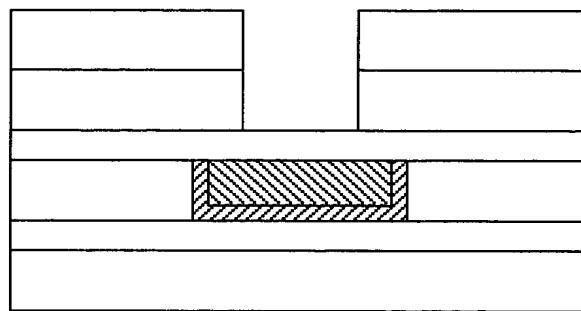
(a)



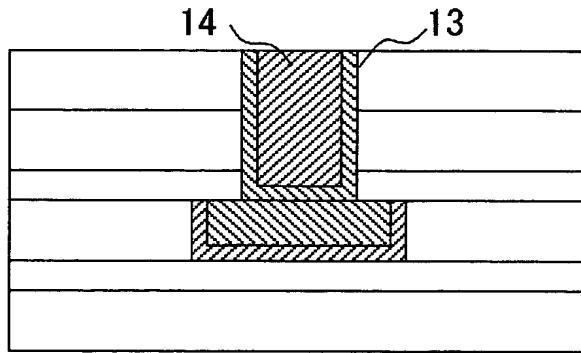
(b)



(c)

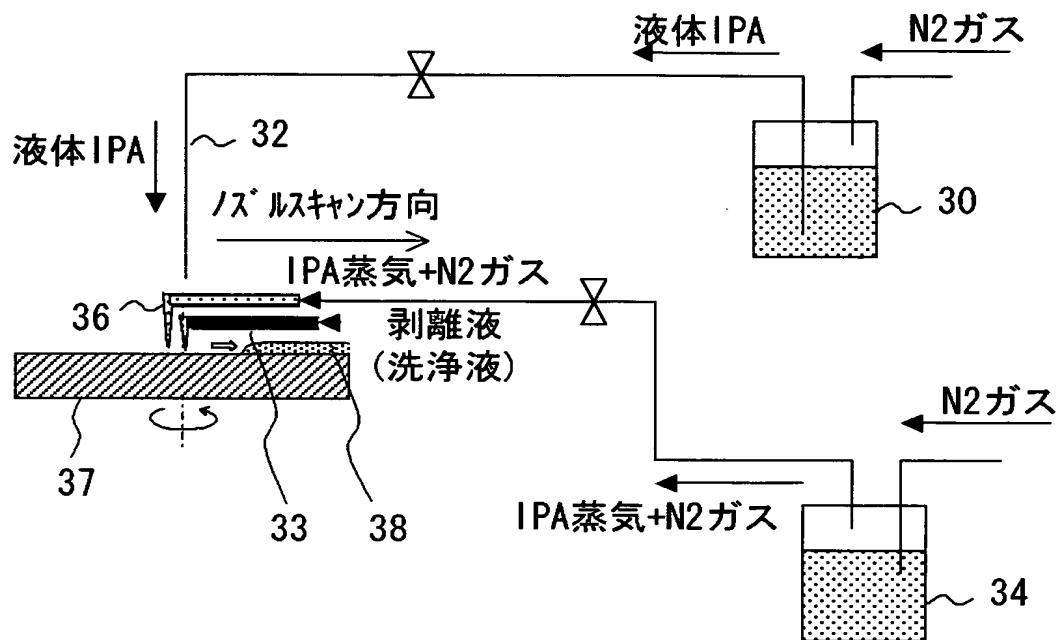


(d)

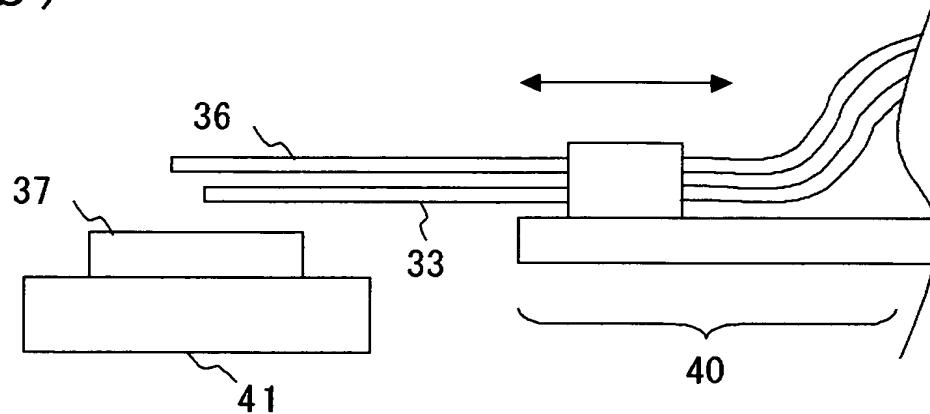


【図3】

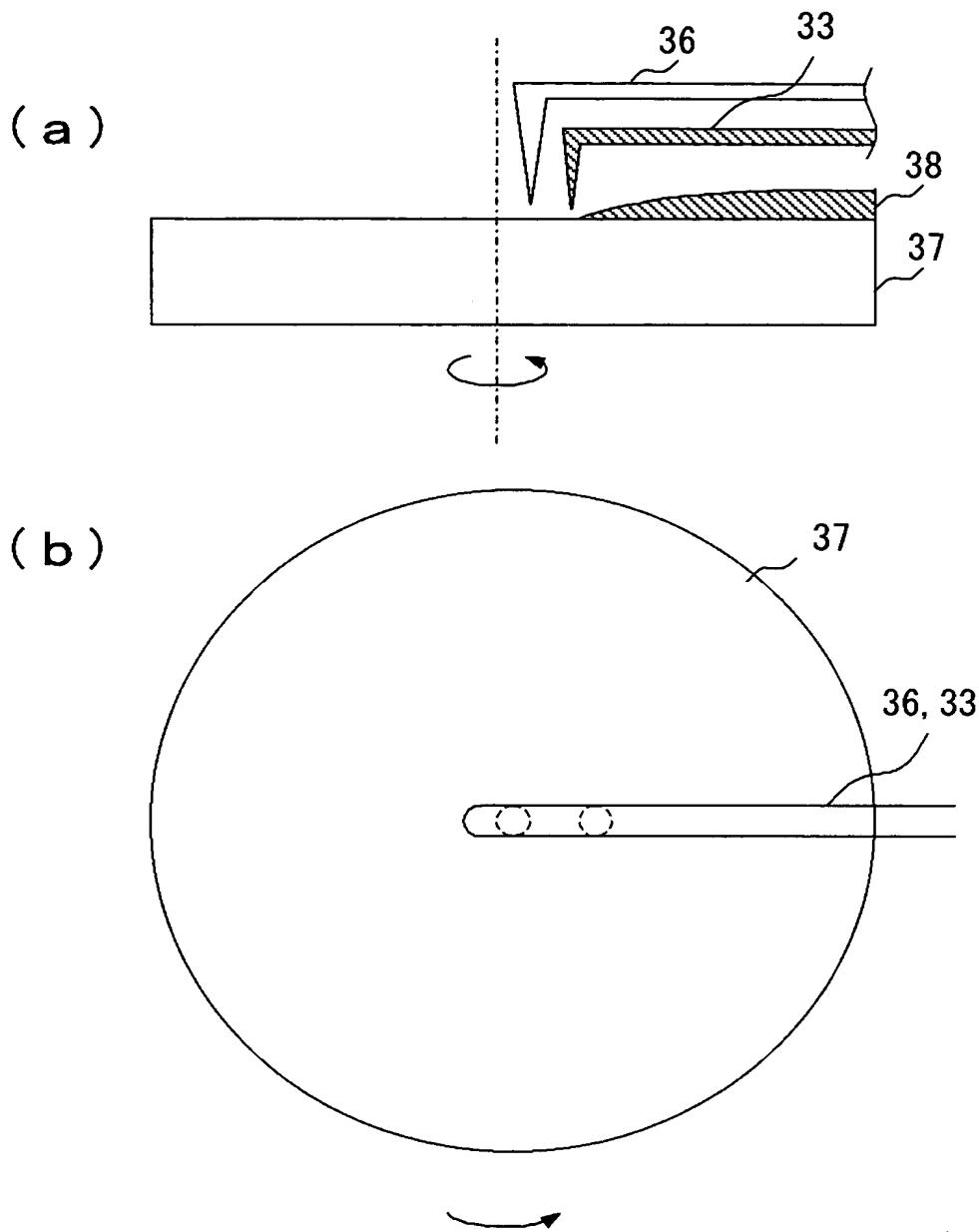
(a)



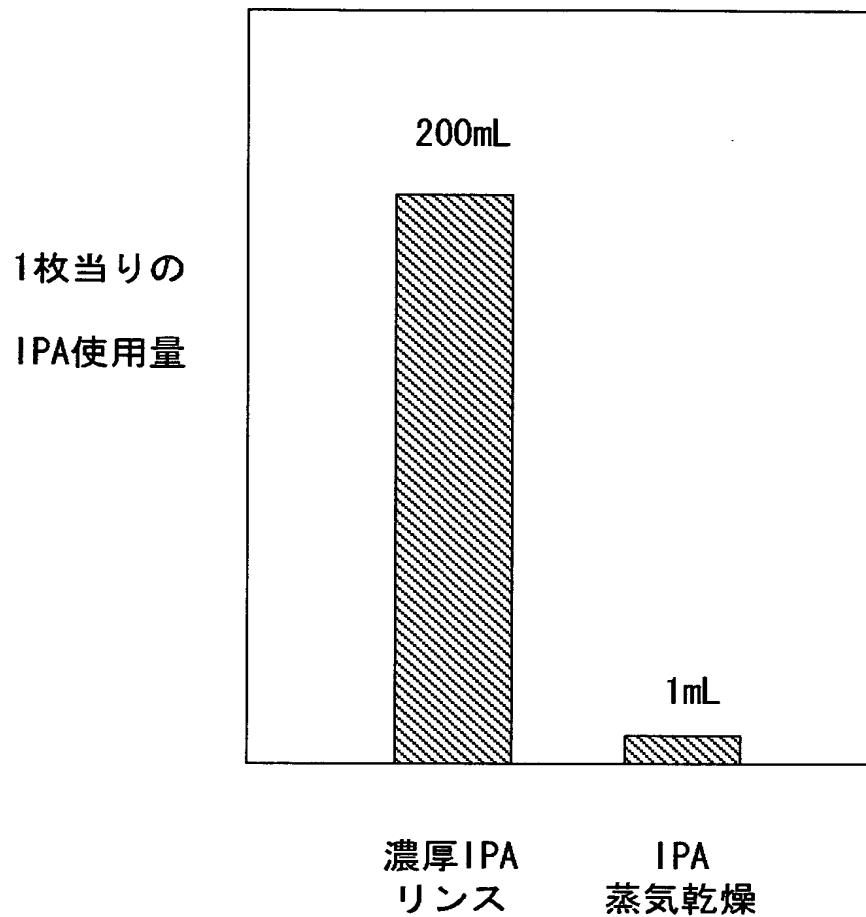
(b)



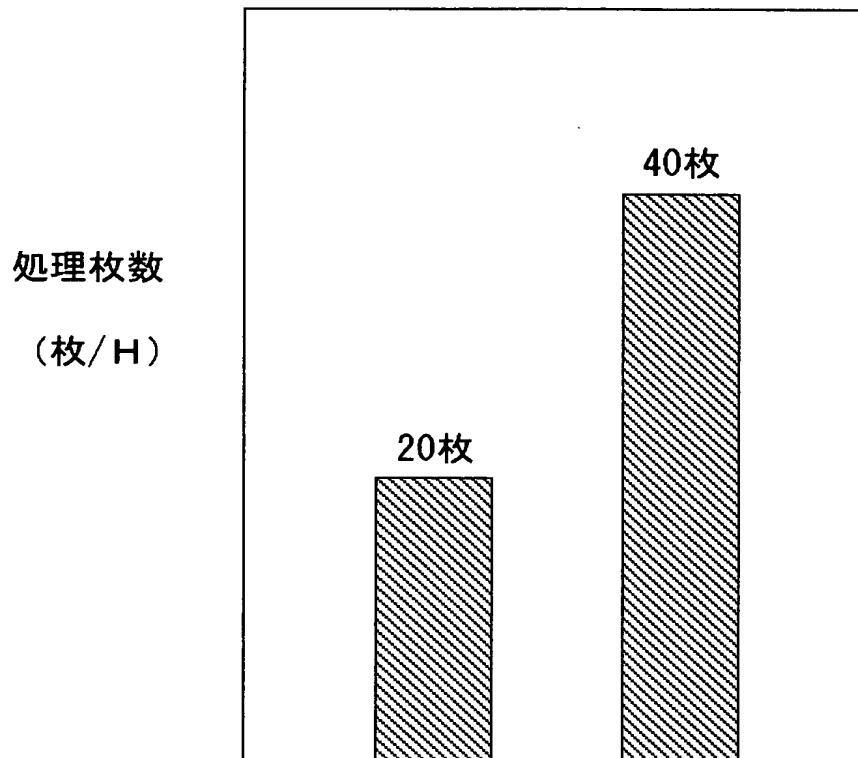
【図4】



【図5】

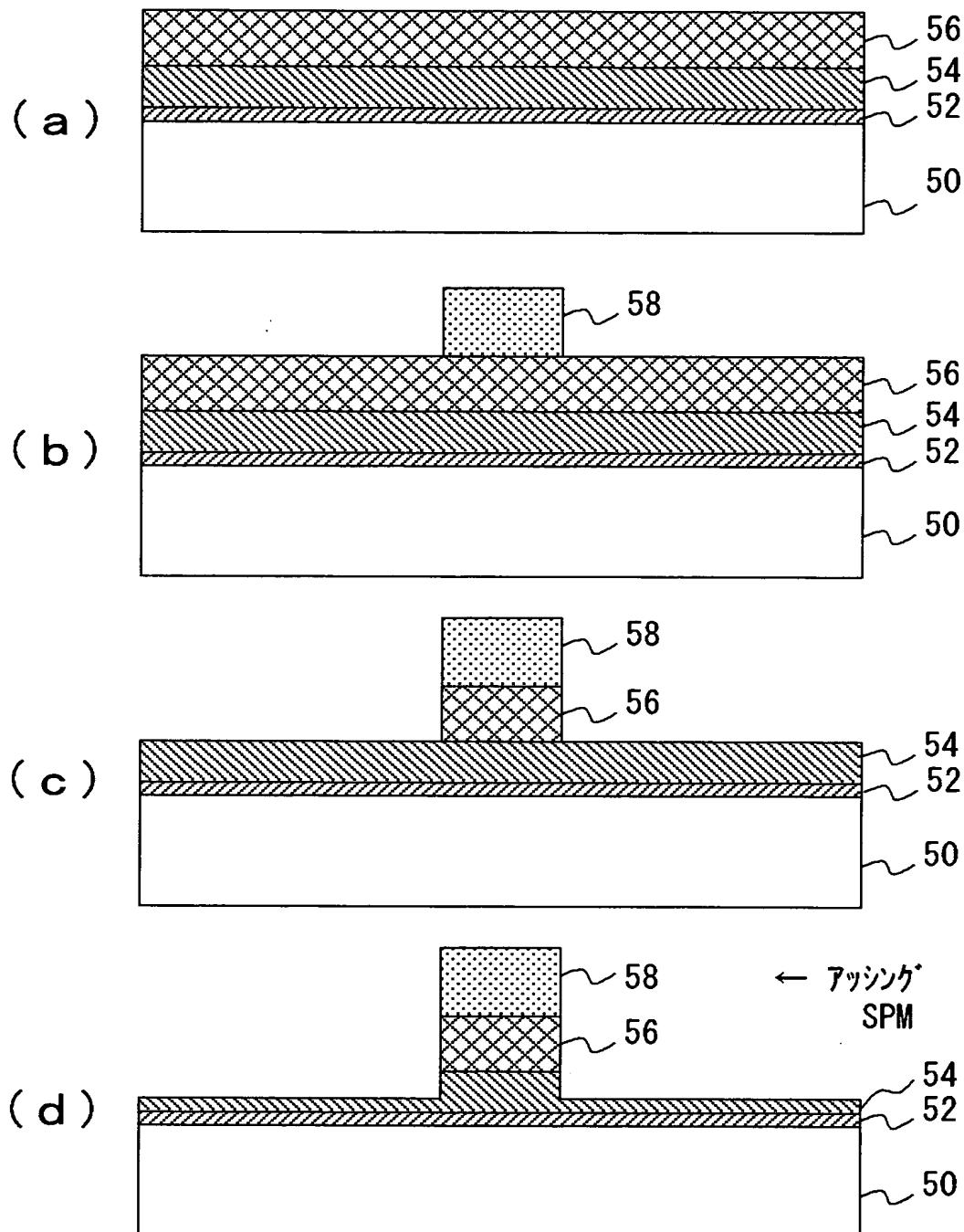


【図6】

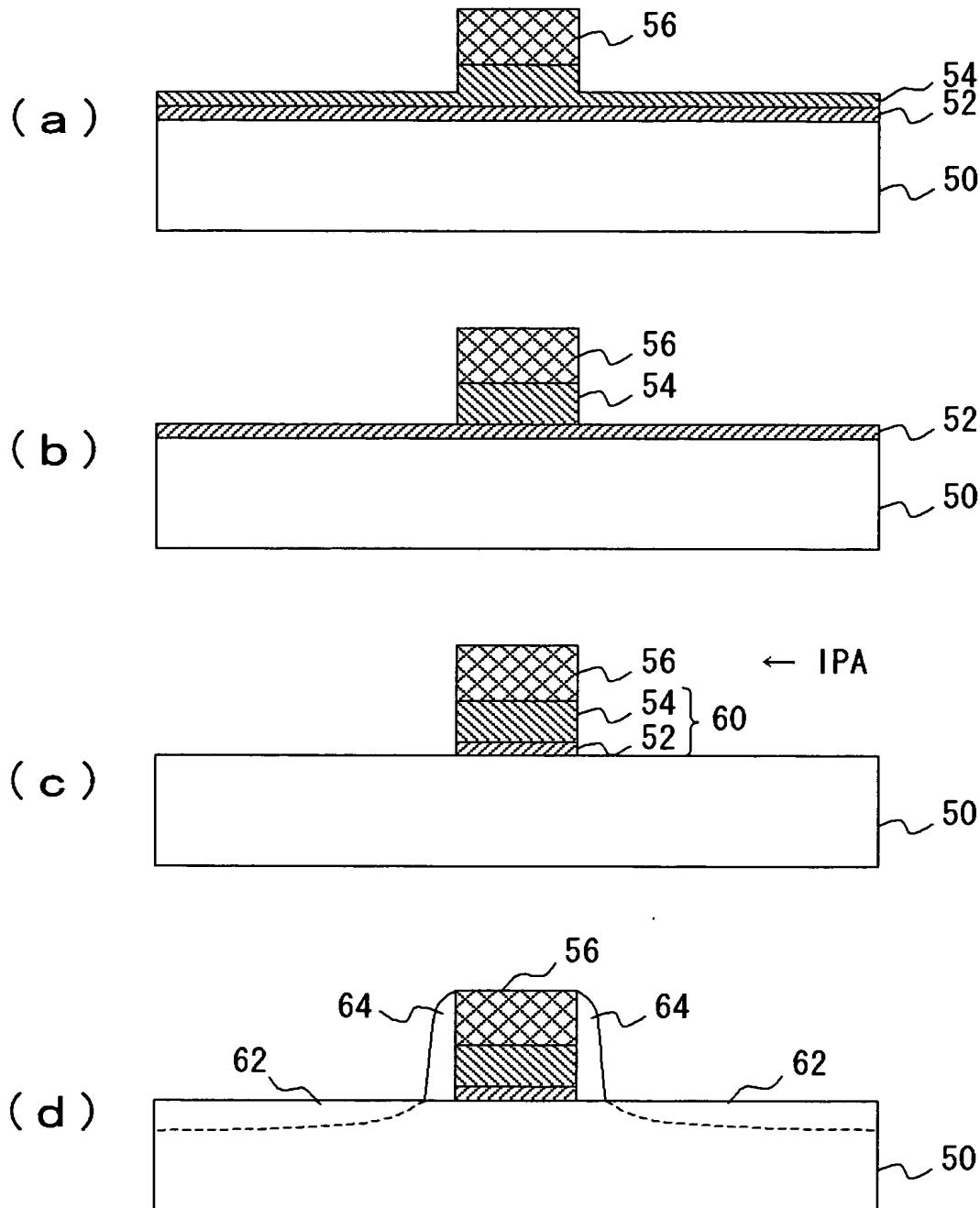


純水
リンス IPA
蒸気乾燥

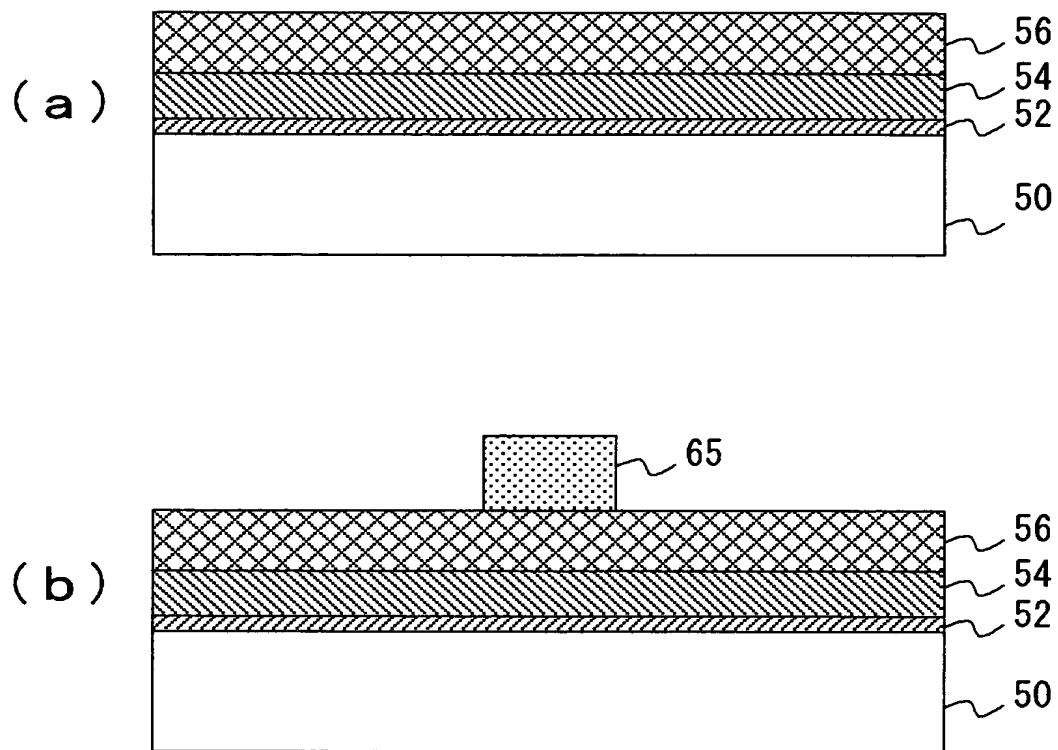
【図 7】



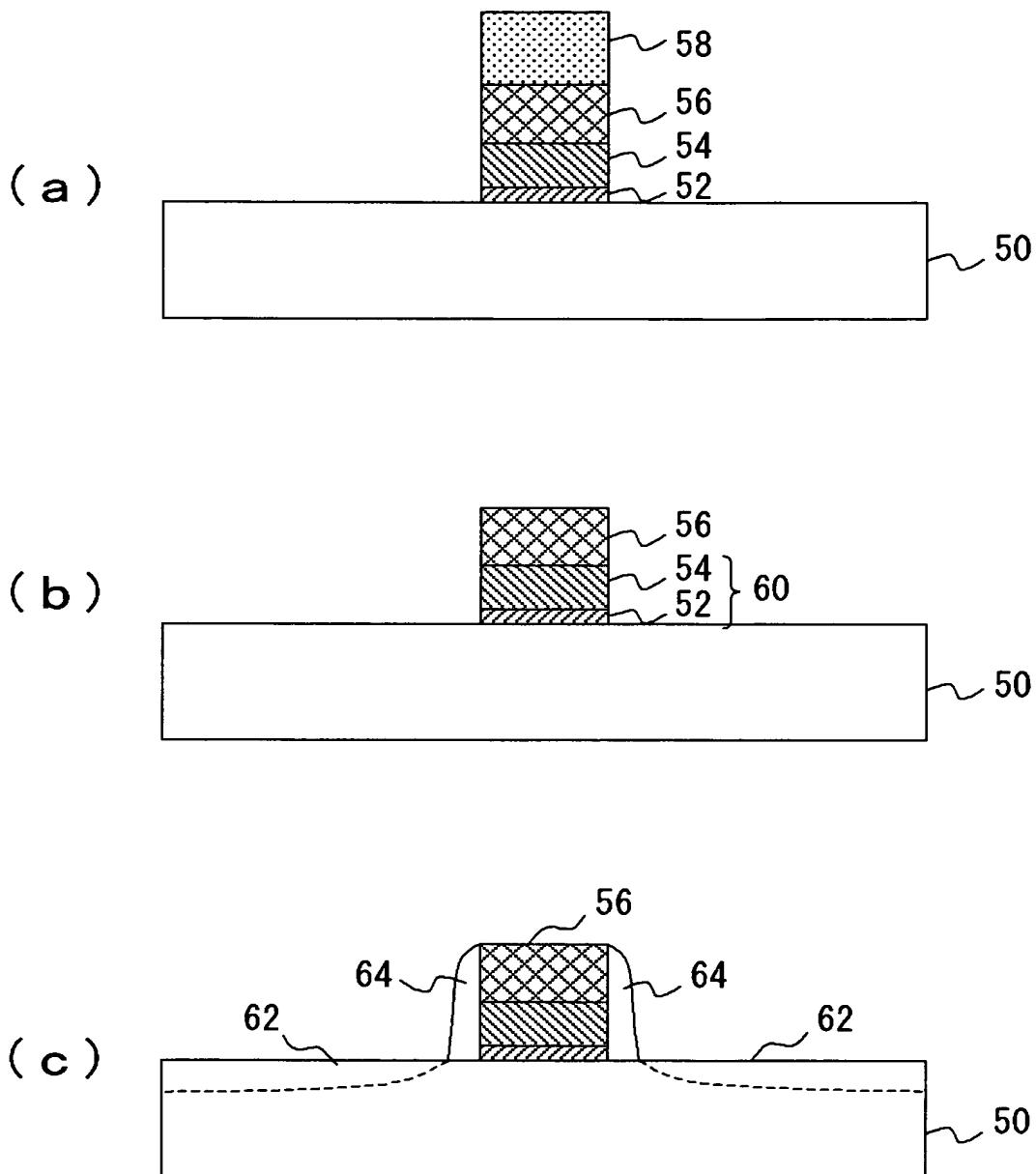
【図8】



【図9】



【図10】

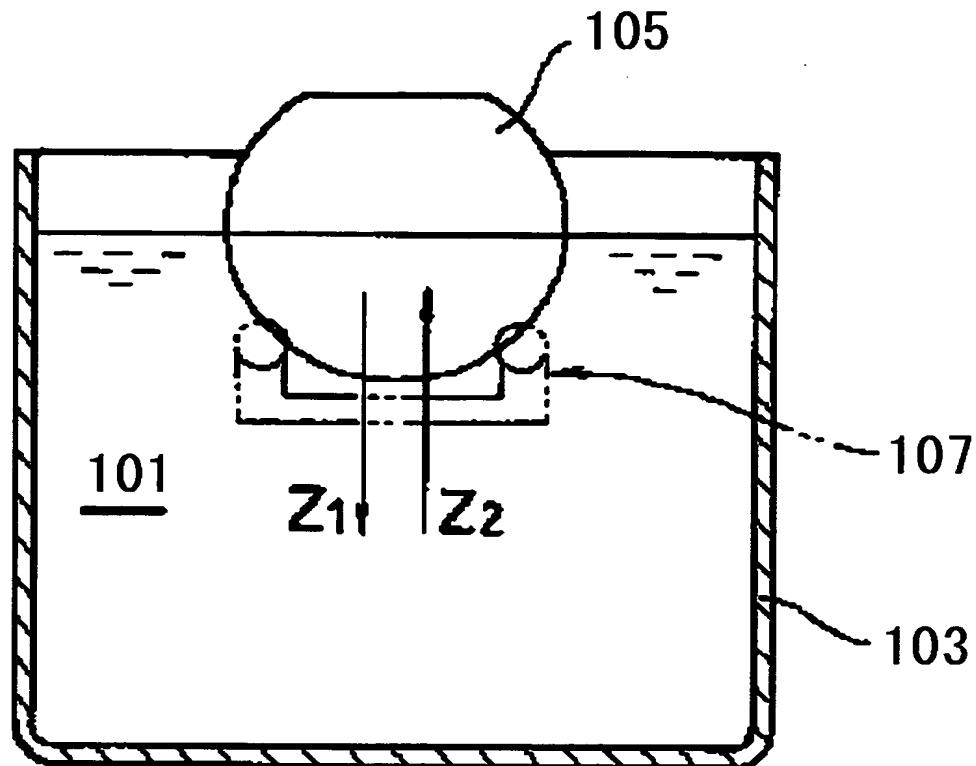


【図 11】

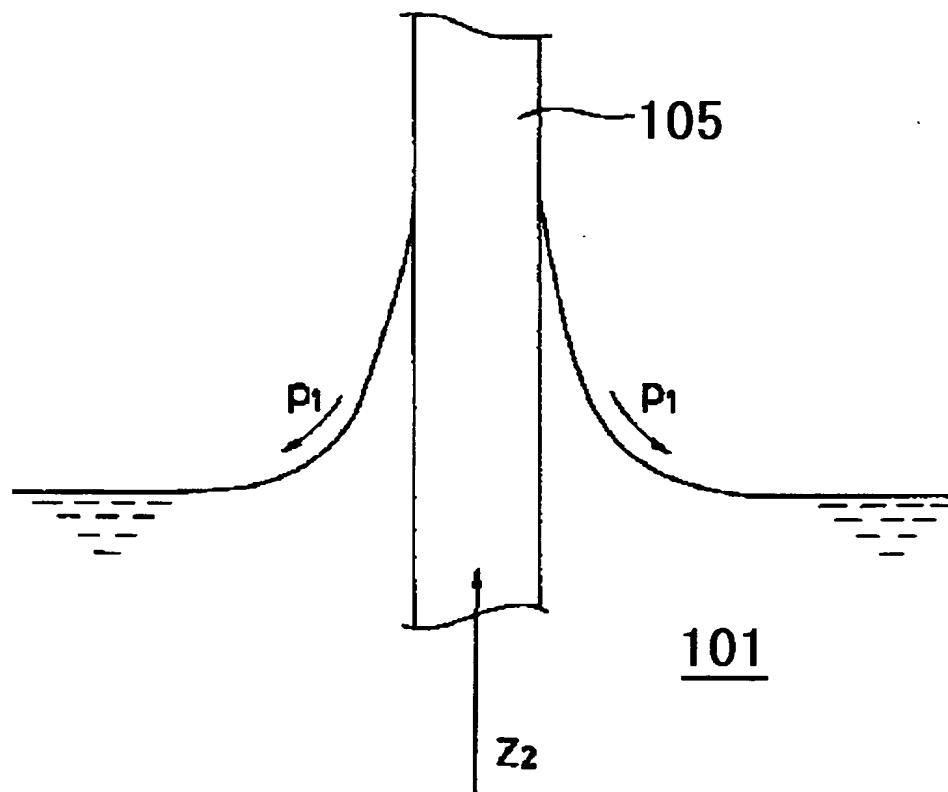
		剥離液	純水リソス	スプレー 液体IPAリソス	ノズルスキャン IPA蒸気 + 液体	IPA蒸気 + 剥離液	ノズルスキャン IPA蒸気 乾燥	N2ガス乾燥 (振りきり乾燥)
NO. 1(比較例)	1		2					3
NO. 2	1		2					3
		剥離液	純水リソス	スプレー 液体IPAリソス	ノズルスキャン IPA蒸気 + 液体	IPA蒸気 + 剥離液	ノズルスキャン IPA蒸気 乾燥	N2ガス乾燥 (振りきり乾燥)
NO. 3(比較例)	1				2 (DW)			3
NO. 4	1					2		3
		剥離液	純水リソス	スプレー 液体IPAリソス	ノズルスキャン IPA蒸気 + 液体	IPA蒸気 + 剥離液	ノズルスキャン IPA蒸気 乾燥	N2ガス乾燥 (振りきり乾燥)
NO. 5(比較例)	1		2					3
NO. 6	1		2					3
NO. 7	1					2		3
NO. 8	1				2		3	4
NO. 9	1					2		3

(c)

【図12】

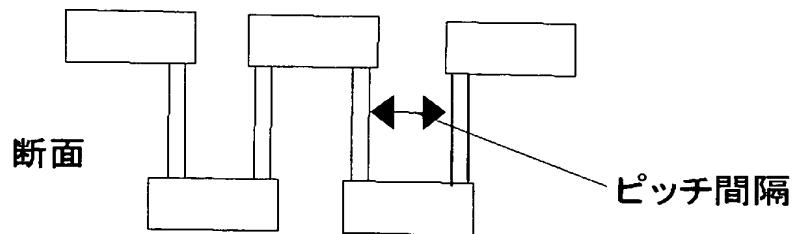


【図13】



【図14】

上面



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 洗浄処理に際し、基板表面の残留物の除去や洗浄後の乾燥を効率的に行い、スループットを向上させる。

【解決手段】 第一の供給ノズル33を、ウェーハ中心から外側に向かってスキャンしながら、ノズルより剥離液を基板に向けて噴射する。これにより、ノズルから供給される剥離液の表面張力によりウェーハ中心から外側に向かって液滴38の界面が後退していく。一方、第一の供給ノズル33と共に第二の供給ノズル36も同じ速度でスキャンする。第二の供給ノズル36からは、IPA蒸気がノズル口より噴射される。これにより、第一の供給ノズル33からの剥離液の噴射の直後にIPA蒸気がウェーハ表面に噴射されることとなり、ウェーハ表面の残留剥離液が効率的にIPAに置換される。

【選択図】 図4

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）

【整理番号】 74112768

【提出日】 平成15年 1月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-303629

【承継人】

【識別番号】 302062931

【氏名又は名称】 N E C エレクトロニクス株式会社

【承継人代理人】

【識別番号】 100110928

【弁理士】

【氏名又は名称】 速水 進治

【電話番号】 03-3461-3687

【提出物件の目録】

【物件名】 承継人であることを証明する登記簿謄本 1

【援用の表示】 特願2002-318488の出願人名義変更届に添付
のものを援用する。

【物件名】 承継人であることを証明する承継証明書 1

【援用の表示】 特願2002-318488の出願人名義変更届に添付
のものを援用する。

【包括委任状番号】 0216935

【プルーフの要否】 要

特願2002-303629

出願人履歴情報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区芝五丁目7番1号

氏名 日本電気株式会社

特願 2002-303629

出願人履歴情報

識別番号 [302062931]

1. 変更年月日 2002年11月 1日

[変更理由] 新規登録

住所 神奈川県川崎市中原区下沼部1753番地
氏名 NECエレクトロニクス株式会社